

UV-LED 磁性油墨固化时间影响因素研究

褚玉龙, 曹从军

(西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院, 西安 710048)

摘要: **目的** 应用 UV-LED 固化技术来降低磁性防伪油墨的固化时间。**方法** 选用环氧丙烯酸酯和二丙二醇二丙烯酸酯, 通过改变两者的质量比来配制连接料, 选用 TPO 和 819 为光引发剂, 改变光引发剂的质量分数, 固定其他组分, 配制 UV-LED 磁性防伪油墨, 打样并使用波长为 395 nm 的 UV-LED 光源照射, 测定油墨的固化时间。**结果** 数据结果表明, 当连接料中环氧丙烯酸酯和二丙二醇二丙烯酸酯的质量比为 1 : 0.8, 光引发剂选用 819 (质量分数为 6%) 时, 磁性防伪油墨固化时间最快可达 0.6 s, 双键转化率最高可达 96%。**结论** UV-LED 磁性防伪油墨固化时间的主要影响因素有预聚物与单体的质量比, 光引发剂的种类与质量分数。在合理的粘度范围内, 预聚物与单体的质量比值越大, 固化时间越短; 单一光引发剂所释放的自由基越多, 固化速率越高, 光引发剂质量分数越高, 固化时间越短。

关键词: UV-LED 磁性防伪油墨; 连接料; 光引发剂; 固化时间

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)17-0071-04

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.17.012

The Influencing Factor on Curing Time of UV-LED Magnetic Ink

CHU Yu-long, CAO Cong-jun

(Faculty of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: The work aims to apply UV-LED curing technology in magnetic anti-counterfeiting ink to cut down the curing time of magnetic anti-counterfeiting ink. Epoxy acrylate and dipropylene glycol diacrylate were used to prepare the vehicle by changing the mass ratio of these two components. With TPO and 819 as photoinitiators, UV-LED magnetic anti-counterfeiting ink was prepared by changing the mass fraction of photoinitiator and fixing other components. The proof was made and the UV-LED light with wavelength of 395 nm was used to irradiate. The curing time of ink was tested. The analysis results of the research data showed that, when the mass ratio of epoxy acrylate and dipropylene glycol diacrylate in the vehicle was 1 : 0.8, and the 819 photoinitiator was selected (the mass fraction was 6%), the magnetic anti-counterfeiting ink curing time was as fast as 0.6 s and the maximum double bond conversion could be up to 96%. The main influencing factors on curing time of UV-LED magnetic anti-counterfeiting ink are the mass ratio of prepolymer and monomer, and the type and mass fraction of photoinitiator. Within a reasonable range of viscosity, the greater the mass ratio of prepolymer and monomer, the shorter the curing time; the more the free radicals released by a single photoinitiator, the higher the curing speed is; the higher the photoinitiator mass fraction, the shorter the curing time is.

KEY WORDS: UV-LED magnetic anti-counterfeiting ink; vehicle; photoinitiator; curing time

UV-LED 固化系统与传统 UV 固化系统相比, UV-LED 固化系统最大的优势为能耗低^[1]、能量利用率高。传统的高压汞灯紫外源的光谱涵盖了 200~450 nm 的整个紫外光谱, 能量过于分散, 能效与固化效率不

高, 而 UV-LED 固化光源的光谱只集中在某个特定的范围内, 且该范围可控, 能量集中, 能效高, 固化效率高。目前市场上 UV-LED 光源的波长为以下 4 个波段, 即 405, 395, 385, 365 nm, 其中 395 nm

收稿日期: 2018-01-03

作者简介: 褚玉龙 (1991—), 男, 西安理工大学硕士生, 主攻 UV-LED 固化技术与磁性材料的应用。

通信作者: 曹从军 (1970—), 女, 博士, 西安理工大学教授, 主要研究方向为色彩管理技术、特种印刷材料与工艺。

的光源为市售 UV-LED 固化系统的常用光源^[2]。

2008 年在德国 Drupa 展会上, 包括海德堡、高宝、小森在内的多家印刷企业提出了 UV-LED 固化方案及实验性 UV-LED 固化系统, 这项技术主要应用在数字喷墨系统中^[3], 2012 年德国 Drupa 展会上出现了多个能够实际应用的 UV-LED 固化系统及设备。Kentaro Taki^[4]等研究了光引发剂在 UV-LED 光源和高压汞灯紫外线光源下引发能力的差异; 魏先福^[5]等对 UV-LED 固化技术的多个方面进行了深入研究, 包括光引发剂、单体、UV-LED 光源、颜料等因素对喷墨油墨固化速率和墨膜品质的影响; 易青等^[6]成功研制出了 UV-LED 喷墨油墨, 深入研究了光引发剂与连接料对 UV-LED 喷墨油墨固化速率的影响。UV-LED 光固化技术已经进入实际应用阶段, 因此开发各种 UV-LED 光固化油墨势在必行。

1 实验

1.1 药品

单体: 二丙二醇二丙烯酸酯 (纯度 $\geq 99\%$), 长兴化学材料(苏州)有限公司。预聚物: 环氧丙烯酸酯 (纯度 $\geq 98\%$), 东莞市立根化学贸易有限公司。助剂: 水性光油用消泡剂与流平剂 (纯度 $\geq 95\%$), 东莞市德丰消泡剂有限公司; 活性胺 (纯度 $\geq 95\%$), 东莞市德丰消泡剂有限公司。光引发剂: 819 (双(2,

4, 6-三甲基苯甲酰基) 苯基氧化磷), TPO (2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-二苯氧化磷), 均为分析纯, 天津久日新材料股份有限公司。颜料: 自制羧基化四氧化三铁纳米颗粒 (纯度 $\geq 95\%$)。

1.2 仪器

主要仪器: FW30 型自动搅拌器, 上海 FLUKO 科技有限公司; CJJ78-1 磁力加热搅拌仪, 江苏大地自动化仪器厂; GJ-2S 型高速研磨机, 青岛海通达专用仪器有限公司; 395 nm UV-LED 固化面光源, 上海依瓦塔科技有限公司; FTIR-8400 傅里叶变换红外光谱仪, 日本岛津株式会社; 自动粘度仪, 美国 BROOKFIELD 公司; IGT 油墨打样印刷适性仪, 荷兰 IGT 公司。

1.3 连接料制备

环氧丙烯酸酯是一种光固化速率很高, 但是粘度非常大的预聚物, 在配制连接料时, 必须选用粘度值较低的单体作为稀释剂才能达到稀释预聚物的目的, 二丙二醇二丙烯酸酯的粘度约为 6~12 mPa·s, 是粘度值最小的常用单体之一。按不同比例将环氧丙烯酸酯与二丙二醇二丙烯酸酯混合, 并用磁力加热搅拌仪加热搅拌, 直至两者混合均匀, 且无气泡, 配制出连接料, 分别编号 1, 2, 3, 4, 5, 6。使用粘度仪分别测试粘度, 结果见表 1。

表 1 环氧丙烯酸酯与二丙二醇二丙烯酸酯调配比例
Tab.1 Preparation ratio of epoxy acrylate and dipropylene glycol diacrylate

连接料序号	质量/g		质量比	粘度/(mPa·s)
	环氧丙烯酸酯	二丙二醇二丙烯酸酯		
1	20	10	1 : 0.5	228
2	20	12	1 : 0.6	198
3	20	14	1 : 0.7	170
4	20	16	1 : 0.8	108
5	20	18	1 : 0.9	74
6	20	20	1 : 1.0	31

1.4 油墨制备

将磁性颜料与不同编号的连结料混合, 分别使用机械搅拌器搅拌约 60 min, 再使用高速研磨机研磨混合物, 使磁性颜料在连结料中充分混合, 均匀分散, 制备磁性色浆, 添加光引发剂及助剂, 使用机械搅拌器持续搅拌 165 min, 制备 UV-LED 油墨。

1.5 固化时间测试与评价

将油墨涂布在定量为 150 g/m² 的铜版纸上, 置于 UV-LED 光源下 (距离为 2 cm), 充分固化, 采用接触法^[7]进行主观检测, 然后使用间歇红外光谱法^[8-9]

测定墨膜中的碳碳双键, UV-LED 油墨的固化程度以碳碳双键转换率来表征。在傅里叶红外光谱仪检测分析得到的红外光谱中, 810 cm⁻¹ 处为碳碳双键上 C—H 面向弯曲的振动峰, 随着紫外光照射时间的增加, 其吸收强度减弱, 计算双键转换率的方法见式 (1)^[10], 其中未经紫外光照射的墨膜在 810 cm⁻¹ 谱带的吸收强度为 A_0 , 经紫外光照射后的墨膜的谱带的吸收强度为 A_t , 油墨的双键转换率为 C_t 。

$$C_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 预聚物与单体的质量比

UV-LED 油墨固化后的主要成膜物质^[11]是预聚物与单体, UV-LED 油墨的固化过程是指单体与预聚物中 C=C 断裂并相互交联聚合的过程, 其过程(双键转换率)最终决定了 UV-LED 的固化效率。在配制油墨时, 选用 819 为光引发剂, 固定其质量分数为 6%, 固定助剂种类与使用量, 分别使用 1.3 节中的连接料配制 UV-LED 磁性油墨样品, 转印到铜版纸上, 使用 UV-LED 固化, 测定固化时间见表 2。

表 2 预聚物与单体质量比对固化速率的影响
Tab.2 Effect of prepolymer and monomer mass ratio on curing speed

连接料序号	固化时间/s	双键转化率/%
1	0.3	97
2	0.3	96
3	0.4	94
4	0.5	92
5	0.7	86
6	1.0	79

由表 2 可知, UV-LED 油墨固化时间随预聚物与单体的质量比降低而升高。根据表 1—2 的数据, 当质量比低于 1 : 0.8 时, 油墨固化时间的增加量逐渐增大, 固化时间趋于一致。单体加入量增大时, C=C 数量增多, 由于油墨中光引发剂释放出的自由基数量恒定, 所以固化过程中双键转化率降低, 交联聚合时间会增加, 致使 UV-LED 的固化时间增加。对比表 1 的粘度值, 4 号连接料的粘度适宜, 固化速率较高, 双键转化率较高, 综合效果好。

2.2 光引发剂质量分数

光引发剂是 UV-LED 光固化体系中的核心组分, 在固化体系中, 光引发剂受 UV-LED 光源照射后释放出自由基, 破坏预聚物和单体中的碳碳双键并发生交联聚合反应^[12], 光引发剂的吸收波长与光源波长的匹配是影响油墨固化速率的决定性因素^[13]。在配制油墨时, 使用 4 号连接料, 固定助剂与磁性颜料的使用量, 分别与 TPO 和 819 配制磁性油墨, 并改变其质量分数, 配制 UV-LED 磁性油墨样品并打样, 测定固化时间和双键转化率, 结果见图 1—2。

由图 1 可知, 当光引发剂质量分数增大时, UV-LED 磁性油墨固化时间呈下降趋势; 光引发剂的质量分数大于 6% 时, 固化时间下降趋势平缓, 故光引发剂的最优质量分数为 6%; 在相同质量分数下, 光引发剂 819 的固化时间均低于 TPO, 因为 TPO 的光解产物比 819 少 1 个三甲基苯甲酰基自由基^[14], 所

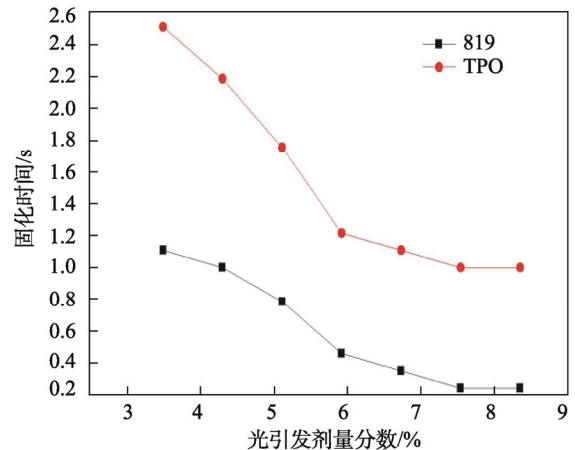


图 1 光引发剂质量分数对固化时间的影响

Fig.1 Effect of photoinitiator mass fraction on curing time

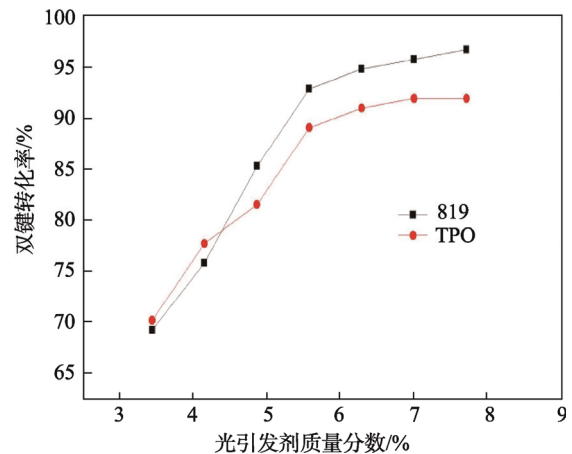


图 2 光引发剂质量分数对双键转化率的影响

Fig.2 Effect of photoinitiator mass fraction on double bond conversion rate

以光引发剂 TPO 的固化时间比 819 长; 对比 819 与 TPO 的固化时间, 前者比后者快 1 倍, 故光引发剂的种类对 UV-LED 磁性油墨的固化时间起决定性作用。由图 2 可知, 在固定波长的 UV-LED 固化光源下, 双键转化率随光引发剂质量分数的增大而提高; 当光引发剂质量分数大于 6% 时, 双键转化率的增长趋于平缓, 使用 819 的油墨双键转化率高于使用 TPO 的油墨。

在安全范围内^[15], 光引发剂选用 819, 质量分数为 6% 时, UV-LED 磁性油墨固化时间较短、双键转化率较高, 固化效率较高。光引发剂质量分数超过 6% 时, 提高光引发剂质量分数对 UV-LED 磁性油墨固化时间的影响不大。

3 结语

在波长为 395 nm 的 UV-LED 固化光源下, 预聚物与单体的质量比、光引发剂的种类与使用量都对 UV-LED 磁性油墨固化时间有直接影响, 分析实验数据可以得出如下结论。

1) 在一定范围内, 连接料中预聚物与单体质量比越小, 油墨固化时间越长, 因此在配制 UV-LED 磁性防伪油墨时, 在符合油墨粘度要求的前提下, 应尽量选择预聚物与单体质量比较大的连接料。

2) 在波长为 395 nm 的 UV-LED 固化光源下, 使用光引发剂 819 的油墨样品的固化时间明显低于使用光引发剂 TPO 的油墨样品; 在安全范围内, 质量分数为 6% 时, UV-LED 磁性防伪油墨固化时间较短、双键转化率较高, 固化效率高。

3) 根据实验数据分析结果, 可以得出固化时间较短的 UV-LED 磁性防伪油墨配方: 4 号连接料的质量分数为 55%; 磁性颜料的质量分数为 35%; 光引发剂 819 的质量分数为 6%; 消泡剂的质量分数为 2%; 流平剂的质量分数为 1%; 活性胺的质量分数为 1%。

参考文献:

- [1] 王锐. UV-LED 技术在印刷领域的应用[J]. 今日印刷, 2013(11): 61—62.
WANG Rui. Application of UV-LED Technology in the Printing Field[J]. Printing Today, 2013(11): 61—62.
- [2] 佚名. 广发电 UV-LED 固化光源优势显著[J]. 印刷技术, 2013, 5(10): 50—51.
Anon. Guang Fa Photoelectric UV-LED Curing Light Source Has Significant Advantages[J]. Printing Technology, 2013, 5(10): 50—51.
- [3] 高晶. UV-LED 光固化[J]. 印刷杂志, 2012(2): 54—56.
GAO Jing. UV-LED Curing[J]. Printed Magazines, 2012(2): 54—56.
- [4] KENTARO T, TAKEHIRO T, RYOTA H, et al. Comparison of Network Structure Photopolymerized under UV-LED and High-pressure Mercury Lamp with Different Photoinitiators[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2017, 30(4): 413—419.
- [5] 马晓旭, 魏先福, 黄蓓青, 等. UV 油墨固化速率的影响因素研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2012, 4(3): 41—46.
MA Xiao-xu, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Study on Influencing Factors of Cure Rate of UV Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2012, 4(3): 41—46.
- [6] 易青. UV-LED 喷墨油墨的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2014.
YI Qing. Research on UV-LED Inkjet Ink[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2014.
- [7] 李晓丽, 罗世永, 许文才, 等. 单体对 UV-LED 固化光油性能的影响[J]. 包装工程, 2017, 38(1): 72—75.
LI Xiao-li, LUO Shi-yong, XU Wen-cai, et al. Effects of Monomer on UV-LED Curing Varnish Performance[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 72—75.
- [8] 包容. UV 固化膜中逐层双键转化率分析的新方法[C]// 2006 年全国辐射固化研讨会论文集, 2006.
BAO Rong. A New Method to Analyze the Double Layer Double Bond Conversion in UV Curing[C]// 2006 National Radiation Curing Symposium Proceedings, 2006.
- [9] JOO H S, PARK Y J, DO H S, et al. The Curing Performance of UV Curable Semi-interpenetrating Polymer Network Structured Acrylic Pressure Sensitive Adhesives[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2007(7): 575—588.
- [10] 王海龙. 光固化过程控制及其膜性能评估[EB/OL]. (2013-10-05)[2017-11-30]. <https://wenku.baidu.com/view/8d78b359be23482fb4da4ca6.html>.
WANG Hai-long. Light Curing Process Control and Film Performance Evaluation[EB/OL]. (2013-10-05)[2017-11-30]. <https://wenku.baidu.com/view/8d78b359be23482fb4da4ca6.html>.
- [11] 姜威, 辛秀兰. 超支化聚合物的研究及其在 UV 喷墨油墨中的应用[C]// 工程院第 100 场工程科技论坛——轻工重点行业节约资源与保护环境的技术研究与开发, 2010.
JIANG Wei, XIN Xiu-lan. Study on Hyperbranched Polymers and Their Applications in UV Inkjet Inks[C]// Chinese Engineering Academy 100th Engineering Science and Technology Forum-Light Industry Focus on Industry Resources Conservation and Environmental Protection Technology Research and Development, 2010.
- [12] IBRAHIM A, STEFANO L D, TARZI O, et al. High-performance Photoinitiating Systems for Free Radical Photopolymerization Application to Holographic Recording[J]. Photochemistry and Photobiology, 2013, 89: 1283—1290.
- [13] 易青, 魏先福, 黄蓓青, 等. UV-LED 油墨光引发剂和光源的研究[J]. 北京印刷学院学报, 2013(6): 42—44.
YI Qing, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Research on Photoinitiator and Illuminant of UV-LED Ink[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2013(6): 42—44.
- [14] 简凯, 杨金梁, 聂俊. 自由基型光引发剂的研究进展[J]. 涂料技术与文摘, 2016, 37(4): 41—53.
JIAN Kai, YANG Jin-liang, NIE Jun. Progress in Free Radical Photoinitiator[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2016, 37(4): 41—53.
- [15] 李怡然, 黄蓓青, 魏先福. 光引发剂对 UV-LED 喷墨油墨固化速度的影响[C]// 第十六届中辐射固化年会中国感光学会 2015 年学术年会, 2015.
LI Yi-ran, HUANG Bei-qing, WEI Xian-fu. Effect of Photoinitiator on the Curing Speed of UV-LED Inkjet Inks[C]// 2015 Sixteenth China Conference on Radiation Curing China Photographic Society 2015 Annual Conference, 2015.